

L4 ANSWER 35 OF 44 CA COPYRIGHT 2005 ACS on STN

AN 107:160386 CA

ED Entered STN: 31 Oct 1987

TI Additives for cement extrusion

IN Tanaka, Masahiko; Shiomi, Kumiko

PA Sanyo Chemical Industries Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM C04B024-22

ICS C04B024-38

CC 58-1 (Cement, Concrete, and Related Building Materials)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 62036055	A2	19870217	JP 1985-176237	19850809
PRAI	JP 1985-176237		19850809		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
------------	-------	------------------------------------

JP 62036055	ICM	C04B024-22
	ICS	C04B024-38

AB. The additives comprise 50-90 weight% water soluble or water dispersible cellulose derivs. and 10-50 weight% formaldehyde-(alkyl)naphthalenesulfonic acid condensate salt and/or formaldehyde-melamine sulfonic acid salt copolymer. Cement mixts. are easily kneaded and extruded with the additives. Thus, 80 parts hydroxypropylmethyl cellulose (8300 cP) and 20 parts Na salt of formaldehyde-naphthalenesulfonic acid condensate were mixed to give an additive, which (1 part) was added to a mixture of cement 100, asbestos 20, and H2O 35 parts. The mixture was extruded for torque 80 kg/cm and no dehydration was observed in the extruded product.

ST sulfonate formaldehyde copolymer cement dispersant;  
cellulose deriv cement dispersant;  
melamine formaldehyde copolymer cement  
dispersant

IT Cement  
(dispersants for, formaldehyde copolymer salts and  
cellulose derivs.)

IT Dispersing agents  
(formaldehyde copolymer salts and cellulose derivs., for  
cement)

IT 50-00-0D, polymers with sulfonated melamines 108-78-1D, sulfonated,  
polymers with formaldehyde 9004-65-3, Hydroxypropylmethyl  
cellulose 9084-06-4, Formaldehyde-naphthalenesulfonic acid  
copolymer sodium salt

RL: USES (Uses)

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-36055

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>C 04 B 24/22  
24/38

識別記号

庁内整理番号

A-7059-4G  
7059-4G

⑭ 公開 昭和62年(1987)2月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 押出成形用添加剤

⑯ 特 願 昭60-176237

⑰ 出 願 昭60(1985)8月9日

⑱ 発 明 者 田 中 正 彦 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 塩 見 久 美 子 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都市東山区一橋野本町11番地の1

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

押出成形用添加剤

## 2. 特許請求の範囲

1. 水溶性または水分散性のセルロース誘導体(A)と(アルキル)ナフタリンスルホン酸系ホルマリン縮合物の塩および/またはメラミンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩(B)から成りかつ(A)と(B)の合計重量に基づいて(A)の量が90~50%、(B)の量が10~50%であることを特徴とするセメント系押出成形用添加剤。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はセメント系押出成形用添加剤に関する。

〔従来の技術〕

セメント質を主成分とする水混練物、たとえば石綿・セメントの水混練物を押出す場合特に問題となることはダイスにかかる押出圧力により水混練物の保水性が悪いため、水が分離してダイス出

口より水のみが出て、固形物が押出成形機に詰まる脱水現象が起ることである。

従来この脱水現象を防止するために、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリルアミド等のハイドロ変型剤が知られている(たとえば特公昭 43-7134号公報)。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし上記ハイドロ変型剤を使用しても押出成形工程においてセメント系を主成分とする水混練物の脱水現象が起こる場合や、押出成形機のスクリュウのトルクが大きくなるという問題点があった。

〔発明を解決するための手段〕

本発明者らは、脱水現象が起らずトルクが小さい押出成形用添加剤を得ることを目的として鋭意検討した結果本発明に到達した。

すなわち本発明は、水溶性または水分散性のセルロース誘導体(A)と(アルキル)ナフタリンスルホン酸系ホルマリン縮合物の塩および/または、

メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩(B)から成りかつ(A)と(B)の合計重量に基づいて(A)の量が90~50%、(B)の量が10~50%であることを特徴とするセメント系押出成形用添加剤である。

本発明において(アルキル)ナフタリンスルホン酸系ホルマリン縮合物の塩としては、ナフタリンスルホン酸および/またはアルキルナフタリンスルホン酸を高度にホルマリン縮合させたもの(たとえば未反応ナフタリンスルホン酸の残量が8重量%以下になるまでホルマリン縮合させたもの)をカセイソーダ、水酸化カルシウムなどで中和したものがあげられる(たとえば特公昭41-11737号、特公昭48-9564号、特開昭58-62153号、特開昭58-74713号各公報など)。

(アルキル)ナフタリンスルホン酸(ナフタリンスルホン酸および/またはアルキルナフタリンスルホン酸をいう。以下同様の記載を用いる)としてはナフタリンスルホン酸、炭素数1~18のアルキル基を有するアルキルナフタリンスルホン酸たとえばメチルナフタリンスルホン酸、エチルナ

フタリンスルホン酸、およびブチルナフタリンスルホン酸があげられる。これらのうち好ましいものはナフタリンスルホン酸である。

ナフタリンスルホン酸には $\alpha$ -ナフタリンスルホン酸と $\beta$ -ナフタリンスルホン酸があり好ましいものは $\beta$ -ナフタリンスルホン酸である。

(アルキル)ナフタリンスルホン酸系ホルマリン縮合物の塩としては、アルカリ金属塩(ナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩など)、二価金属の塩(カルシウム塩、マグネシウム塩、亜鉛塩、鉄塩など)、三価金属の塩(アルミニウム塩、鉄塩など)、アンモニウム塩、アミン塩[低級アルキルアミン塩(メチルアミン塩など)アルカノールアミン塩(トリ、ジまたはモノエタノールアミン塩など)]およびこれらの二種以上の塩があげられる。これらのうち好ましいものはアルカリ金属塩及びアンモニウム塩であり特に好ましいものは、アルカリ金属塩である。

(アルキル)ナフタリンスルホン酸系ホルマリン縮合物の塩は、性能を阻害しない程度であれば

(アルキル)ナフタリンスルホン酸と他の芳香族化合物および/またはこのスルホン酸とのホルマリン共縮合物の塩であってもよい。

他の芳香族化合物およびこのスルホン酸としては、芳香族化合物(ナフタリン、アントラセンなど)、芳香族スルホン酸(ベンゼンスルホン酸、アントラセンスルホン酸など)、アルキル置換芳香族スルホン酸(トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸など)、アルコキシ置換ベンゼンスルホン酸(メトキシベンゼンスルホン酸など)、ヒドロキシ置換ベンゼンスルホン酸(フェノールスルホン酸など)、アルコキシおよびヒドロキシ置換ベンゼンスルホン酸(クレゾールスルホン酸など)、アルキルおよびアルコキシ置換ベンゼンスルホン酸(リグニンスルホン酸など)などがあげられる。

これらのホルマリン共縮合物の塩としては、上記(アルキル)ナフタリンスルホン酸系ホルマリン縮合物の塩と同じものが用いられ、これらのうち好ましいものは、アルカリ金属塩、及びアンモ

ニウム塩であり特に好ましいものはアルカリ金属塩である。

メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩としてはメラミンスルホン酸をホルマリン縮合物せしめた塩があげられる。

メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩は、一般に、メラミンとホルムアルデヒド又はパラホルムアルデヒド、亜硫酸塩(亜硫酸ソーダ、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸アンモニウムなど)とを水中でアルカリ条件下(たとえばpH9~12程度)に付加反応させたものや、アルカリ条件下に付加反応させたものをさらに弱酸性下(たとえばpH4~6)にて縮合せしめたものや、さらにはアルカリ条件下に付加反応させたものを強酸性下(たとえばpH2~4)で高度に縮合させたものなどが挙げられる。これらのうち、好ましいのはアルカリ条件下に付加反応させたものを強酸性下で高度に縮合せしめたものである。この塩としては(アルキル)ナフタリンスルホン酸系ホルマリン縮合物の塩で記載の中のも

のと同様のものがあげられる。

メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩は市販されており、たとえば昭和電工機製のメルメントや、ボソリス物産のNL-4000 およびNP-20 などがある。

(アルキル)ナフタリンスルホン酸系ホルマリン縮合物の塩とメラミンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩のうち、好ましいのは(アルキル)ナフタリンスルホン酸系ホルマリン縮合物の塩である。

水溶性または水分散性セルロース誘導体(A)としては水溶性または水分散性エーテルセルロースたとえばメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、および、ヒドロキシプロピルセルロースがあげられる。

これらのうち好ましくは、メチルセルロースおよびヒドロキシプロピルメチルセルロースである。

(A) と(B) の含量は、(A) と(B) の合計重量に基づいて(A) の量は通常90～50%、好ましくは80

～60%、(B) の量は通常10～50%、好ましくは、20～40%である。

(A) と(B) の含量が上記範囲以外では、トルクが高くなったり、脱水現象があらわれる。

本発明の添加剤が用いられるセメント系材料としては、水硬性セメントたとえば普通ポルトランドセメント、高炉セメント、フライアッシュセメントおよび着色セメントがあげられる。

また補強のため繊維質材料たとえば無機繊維(石綿、岩石綿、ガラス繊維など)および有機繊維(ポリアミド繊維、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維など)の添加も可能である。更に骨材たとえば川砂、ケイ砂、軽量骨材、ボラゾンなどを用いてもよい。

セメント系材料に対する本発明の添加剤の配合割合は、セメント系材料、繊維質材料、骨材などの配合割合、成形品の押出速度、ダイス形状などにより種々変えることができるが、セメント系材料 100部(部は重量部をいう。以下同様)に対して(A) と(B) の合計重量は通常の 0.1～ 5部、好

ましくは、 0.2～ 2部である。

またセメント系材料 100部に対し、繊維質材料の量は、通常 0～50部、好ましくは 2～40部、骨材の量は通常 0～50部、好ましくは 0～40部、水の量は通常20～80部、好ましくは20～70部である。

セメント系材料、繊維質材料、骨材、本発明の添加剤および水を含む水混練物に対する本発明の添加剤の配合割合は、セメント系材料、繊維質材料、骨材などの配合割合、成形品の押出速度、ダイス形状などにより種々変えることができるが、水混練物に対して本発明の添加剤の量は通常 0.03～ 4部、好ましくは、 0.07～ 1.7部である。

本発明の添加剤の使用法の例を示せば以下の通りである。すなわちセメント系材料、繊維質材料、骨材および本発明の添加剤をニーダー型ミキサーなどでドライブレンドしたのち水を加え、スクリュウ形真空押出成形機、スクリュウ形押出成形機、プランジャー形押出成形機などとその先端につけたダイスなどを通して、水混練物を所望の形に押出成形する。

押出された押出成形品は切断機などを用いて所望の長さ切断したあと室温、蒸気養生またはオートクレープ養生などで養生後製品とする。

#### [実施例]

以下本発明を実施例によりさらに説明するが本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

#### 実施例 1～ 3、比較例 1～ 5

本発明の添加剤(実施例 1～ 3)および比較添加剤(比較例 1～ 5)を表-1に示す。

表-1

		添 加 剤			
実施例 1	HPMC	80部	NSF	20部	
" 2	"	70 "	"	30 "	
" 3	"	60 "	"	40 "	
比較例 1	"	40 "	"	60 "	
" 2	"	100 "	"	0 "	
" 3	"	0 "	"	100 "	
" 4	PVA	100	"	0 "	
" 5	"	50	"	50 "	

(注1)

H P M C : ヒドロキシプロピルメチルセルロース  
で2重量%水溶液粘度8300cpのもの

N S F : ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合  
物ナトリウム塩で平均縮合度~13~の  
もの

P V A : ポリビニルアルコールで2重量%水溶  
液粘度15cpのもの

表-1に示す添加剤を使用して下記試験を行っ  
た。

(試験)

ポルトランドセメント 100部、石綿20部および  
添加剤 1部をドライブレンドした後、水35部を加  
え、モルタルミキサーで5分間混練後、水混練物  
を作成し、その水混練物を45mmφのシリンダーを  
持つスクリー形押出成形機とその先端にとりつ  
けた10mmφとなっているダイスを通して押出成形  
を行ってスクリー軸にかかるトルクの測定、脱  
水現象の有無の観察、および押出成形品の表面の  
観察を行った。

の表面もなめらかで脱水現象も見られなかった。

[発明の効果]

本発明の添加剤は、セメント系押出成形用添加  
剤として従来の添加剤に比べ以下の項目で性能が  
すぐれているという特長を持ったものである。

(1) 押出成形機にかかるトルクが低くなる。

本発明の添加剤を使用することにより、水混練  
物のダイス内の滑りがよくなったり、粘着性が低  
くなるため、押出成形機にかかるトルクが低くな  
る。

(2) 押出成形機内での脱水現象がなくなる。

本発明の添加剤を使用することにより水混練物  
の保水性が良好になり押出成形機内での脱水現象  
がなくなる。

(3) 押出成形品の表面が良好になる。

本発明の添加剤を使用することにより水混練物  
の保水性および粘着性が良好になり、押出成形品  
の表面が良好になる。

(4) 押出成形品の単位時間当りの生産量を増やす  
ことができる。

試験結果を表-2に示す。

表-2

	トルク kg/cm	脱水現象	押出成形品 の表面
実施例1	80	無	良好
" 2	75	"	"
" 3	75	"	"
比較例1	130	"	不良
" 2	100	"	良好
" 3	300以上	有	不良
" 4	300以上	"	"
" 5	300以上	"	"

(注2) 良好：押出成形品の表面が平滑。

不良：押出成形品の表面がうろこ状や  
ひび割れ。

性能が良好な添加剤とはスクリー軸にかかる  
トルクの値が小さくダイス出口からの脱水現象が  
なく、押出成形品の外観がなめらかなものである。  
表-2の試験結果より本発明の添加剤は、押出成  
形機のスクリーのトルクが低くなり押出成形品

本発明の添加剤を使用することにより押出成形  
機にかかるトルクが低くなるため、押出成形品の  
押出速度を上げることが可能になり、押出成形品  
の単位時間当りの生産量を増やすことができる。

上記効果を奏することから本発明の添加剤を用  
いた押出成形品は建築物の外壁材、間切材、天井  
材などに有用である。

特許出願人

三洋化成工業株式会社

